

明 細 書

電気二重層キャパシタ、その電極用活性炭とその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は電気二重層キャパシタに関し、また電気二重層キャパシタの電極に用いられる活性炭に関する。

背景技術

- [0002] 比較的大きな電力を容易に出し入れできる電力貯蔵デバイスとして電気二重層キャパシタが注目されている。
- [0003] 電気二重層キャパシタの電極として、炭素材料を主要な構成要素とする炭素電極が用いられており、この炭素材料としては活性炭が知られている。活性炭を主成分とする電極においては、活性炭の表面に形成される電気二重層に蓄積される電荷が電気二重層キャパシタの静電容量に寄与するため、比表面積の大きな活性炭が用いられている。
- [0004] 活性炭は、おがくず、ヤシ殻等の植物系の炭化物、石炭、石油由来のピッチ、コークス系の炭化物またはフェノール樹脂等の合成高分子系の炭化物を賦活することで製造される。
- [0005] 賦活方法としては、二酸化炭素や水蒸気を含んだ酸化性ガス中で500～1000℃に加熱する水蒸気賦活法、あるいは原料炭化物をアルカリ金属水酸化物と混合して熱処理するアルカリ賦活法が知られている。
- [0006] 電気二重層キャパシタの一層の普及が期待される昨今、その性能の更なる向上が望まれている。
- [0007] 電気二重層キャパシタの重要な特性として、例えば、高いエネルギー密度が挙げられる。高いエネルギー密度のためには、電極材料である活性炭が高い静電容量を有することが必要である。このような活性炭として、石炭、石油由来のピッチ、コークス系の炭化物またはフェノール樹脂等の合成高分子系の炭化物をアルカリ金属水酸化物を用いて賦活(アルカリ賦活)した活性炭が報告されている(非特許文献1: 西野敦、直井勝彦監修「大容量キャパシタ技術と材料II」、76頁)。

- [0008] また、電気二重層キャパシタの重要な特性として、低い内部抵抗が挙げられる。電気二重層キャパシタの内部抵抗は低いほど望ましい。アルカリ賦活法により製造された活性炭を電極材料として使用した電気二重層キャパシタにおいても、内部抵抗をさらに低くすることが望まれている。
- [0009] さらに、電気二重層キャパシタの重要な特性として、耐久性もある。耐久性に関しては、特許文献1(特開2003-243265号公報)に、通電に伴ってキャパシタ素子内部に発生するガス量を抑え、長期信頼性の優れた電気二重層キャパシタを得ることを課題として、活性炭粉末、導電材粉末及びバインダを含む分極性電極層と、金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液の接触面で形成された電気二重層キャパシタにおいて、活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基の表面官能基量を $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下とする電気二重層キャパシタが開示されている。
- [0010] また特許文献2(特開2001-284188号公報)には、アルカリ金属が活性炭電極中に多く残留していると、キャパシタの耐久性が低下する傾向があることが記載される。アルカリ賦活で製造された活性炭には通常アルカリ金属が多量に残留しており、これを除去するために水洗や塩酸洗浄が行なわれている。
- 特許文献1:特開2003-243265号公報
特許文献2:特開2001-284188号公報
非特許文献1:西野敦、直井勝彦監修「大容量キャパシタ技術と材料II」、76頁
- 発明の開示
- 発明が解決しようとする課題
- [0011] 以上のように、アルカリ賦活された活性炭は、水蒸気賦活による活性炭と比較して大きな静電容量が得られるという長所を有する。しかし、電気二重層キャパシタにおいては、静電容量以外にも、内部抵抗や耐久性といった特性も重要であり、これらを改善することが求められている。
- [0012] 本発明の目的は、性能が改善された電気二重層キャパシタを提供することである。より詳しくは、静電容量に加え、内部抵抗や耐久性に優れた電気二重層キャパシタを提供することである。

[0013] 本発明の別の目的は、上記のように優れた電気二重層キャパシタを得ることができる電気二重層キャパシタ電極用活性炭とその製造方法とを提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明により、活性炭原料用炭素材料にアルカリ金属水酸化物を混合し、不活性ガス雰囲気下に加熱することにより活性炭を得る賦活工程；
該活性炭中のアルカリ金属を失活させ、除去する失活除去工程；および
該失活除去工程を経た活性炭を不活性ガス雰囲気下に400℃を超え前記賦活工程の加熱温度以下に加熱する熱処理工程
を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法が提供される。

[0015] 前記熱処理工程における加熱温度を750℃未満にすることが好ましい。

[0016] 前記失活除去工程において、アルカリ金属の失活を、該アルカリ金属を200℃以上の温度で二酸化炭素ガスと反応させること、および／または、活性炭を水洗することにより行うことが好ましい。

[0017] 前記アルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムであることが好ましい。

[0018] 前記活性炭原料用炭素材料が易黒鉛化性炭素であることが好ましい。

[0019] 前記易黒鉛化性炭素が石油コークスであることが好ましい。

[0020] 前記賦活工程において、加熱温度を600℃を超え、800℃未満とすることが好ましい。

[0021] 上記電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法が、さらに、前記熱処理工程を経た活性炭を水洗する水洗工程を有することが好ましい。

[0022] 本発明により、上記方法により製造された電気二重層キャパシタ電極用活性炭が提供される。

[0023] 本発明により、アルカリ金属の含有量が100質量ppm未満である電気二重層キャパシタ電極用活性炭が提供される。

[0024] 本発明により、前記水洗工程を有する電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法により製造された、アルカリ金属の含有量が100質量ppm未満である電気二重層キャパシタ電極用活性炭が提供される。

- [0025] 本発明により、電気二重層キャパシタ電極用活性炭であって、
 該活性炭80質量%、ケッチェンブラック10質量%およびポリテトラフルオロエチレン10質量%からなる直径16mm、厚さ0.5mmの円形状の電極に、電解液である1 mol/Lのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネートを含浸させた電極一対と、この2枚の電極間に厚さ50 μ mのセルロース製セパレータとを有する電気二重層キャパシタを形成し、20℃で、0Vを中心に振幅10mVとし、周波数を0.1Hzから1MHzへと変化させて電気二重層キャパシタの交流インピーダンス測定して、そのインピーダンスを複素平面プロットしたときに、実数成分(Z_{Re})の値が大きくなるに従って負である虚数成分の絶対値($-Z_{Im}$)の値が単調に大きくなり、極大点および極小点を有さないことを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭が提供される。
- [0026] 本発明により、表面官能基量が0.2mmol/gを超え2mmol/g未満であり、かつ、表面カルボキシル基量が0.1mmol/g未満であることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭が提供される。
- [0027] この活性炭において、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含み、活性炭の単位質量あたりに換算した、X線回折法により求められる該微結晶炭素の(002)面のピーク面積をA[強度/g]で表し、窒素ガス吸着法により求められる比表面積をS[m²/g]で表したとき、次式(I)および(II)の関係が成り立つことが好ましい。
- [0028] [数1]

$$A \times S < 4.0 \times 10^{10} \text{ [(強度/g) } \cdot \text{ (m}^2\text{/g)]} \quad \cdots \text{ (I)}$$

$$1300 \text{ [m}^2\text{/g]} < S < 2400 \text{ [m}^2\text{/g]} \quad \cdots \text{ (II)}$$

本発明により、一対の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、該一対の電極の少なくとも一方が上記活性炭を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタが提供される。

- [0029] 本発明により、一対の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、

20℃で、0Vを中心に振幅10mVとし、周波数を0.1Hzから1MHzへと変化させて該電気二重層キャパシタの交流インピーダンス測定して、そのインピーダンスを複素平面プロットしたときに、実数成分(Z_{Re})の値が大きくなるに従って負である虚数成分の絶対値($-Z_{Im}$)の値が単調に大きくなり、極大点および極小点を有さないことを特徴とする電気二重層キャパシタが提供される。

発明の効果

- [0030] 本発明により、性能が改善された電気二重層キャパシタが提供される。より詳しくは、静電容量に加え、内部抵抗や耐久性に優れた電気二重層キャパシタが提供される。
- [0031] また本発明により、上記のように優れた電気二重層キャパシタを得ることができる電気二重層キャパシタ電極用活性炭とその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

- [0032] [図1]図1は実施例で作成した電気二重層キャパシタの構造を示す模式図である。
[図2]図2は実施例1-1および1-2、並びに比較例1-1および1-2の電気二重層キャパシタのインピーダンスを複素平面プロットしたグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0033] 本発明の電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法においては、活性炭原料用炭素材料にアルカリ金属水酸化物を混合し、不活性ガス雰囲気下に加熱することにより活性炭を得る賦活工程；該活性炭中のアルカリ金属を失活させ、除去する失活除去工程；および
該失活除去工程を経た活性炭を不活性ガス雰囲気下に400℃を超え前記賦活工程の加熱温度以下に加熱する熱処理工程をこの順に行う。

[0034] [インピーダンス特性]

この方法により得られる電気二重層キャパシタ電極用活性炭は、この活性炭80質量%、ケッチェンブラック10質量%およびポリテトラフルオロエチレン10質量%からなる直径16mm、厚さ0.5mmの円形状の電極に、電解液である1mol/Lのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネートを含浸させた電極一対と、この2枚の電極間に厚さ50μmのセルローズ製セパレータとを有す

る電気二重層キャパシタを形成し、20℃で、0Vを中心に振幅10mVとし、周波数を0.1Hzから1MHzへと変化させて電気二重層キャパシタの交流インピーダンス測定して、そのインピーダンスを複素平面プロットしたときに、実数成分(Z_{Re})の値が大きくなるに従って負である虚数成分の絶対値($-Z_{\text{Im}}$)の値が単調に大きくなり、極大点および極小点を有さない。

[0035] このような活性炭を電極材料として用いることにより、20℃で、0Vを中心に振幅10mVとし、周波数を0.1Hzから1MHzへと変化させて交流インピーダンス測定して、そのインピーダンスを複素平面プロットしたときに、実数成分(Z_{Re})の値が大きくなるに従って負である虚数成分の絶対値($-Z_{\text{Im}}$)の値が単調に大きくなり、極大点および極小点を有さない電気二重層キャパシタを得ることができる。このようなインピーダンス特性を有する電気二重層キャパシタは内部抵抗の点で優れたものである。このようなインピーダンス特性を有する電気二重層キャパシタにおいては、電極に含まれる活性炭の細孔にイオンが拡散しやすくなり、電気二重層キャパシタの内部抵抗が低下すると考えられる。

[0036] 従って、アルカリ賦活法によって製造した活性炭を電極材料として使用することにより、電気二重層キャパシタの静電容量を高くすることができ、また、電気二重層キャパシタのインピーダンス特性を上記のように規定することにより、高い静電容量を維持しつつ、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くすることができる。

[0037] なお、交流インピーダンス測定については、例えば、技報堂出版(株)、藤島 昭 他著「電気化学測定法」や、(株)化学同人、大塚 利行 他著「ベーシック電気化学」などに記載されている。

[0038] [表面官能基]

また、上記電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法において、熱処理工程における加熱温度を400℃を超え前記賦活工程の加熱温度以下にすることで、表面官能基量が0.2mmol/gを超え2mmol/g未満であり、かつ、表面カルボキシル基量が0.1mmol/g未満である電気二重層キャパシタ電極用活性炭が得られる。

[0039] 従来の電気二重層キャパシタでは、通電を行うと内部にガスが発生し、そのガスによって電気二重層キャパシタ内の圧力が上昇し、構造が歪む場合があった。本発明

者らの検討によると、電気二重層キャパシタの炭素電極に用いる活性炭として石油コークス由来の活性炭を用いた場合、例えばフェノール樹脂由来の活性炭を用いた場合に比べて通電によるガス発生が多い。特にこのような場合、ガス発生を一層抑制可能な技術が求められる。また本発明者らは、活性炭表面に存在する表面官能基の量だけでなく、表面官能基のうちのカルボキシル基の量も通電時のガス発生に大きく影響すること、また、結晶性が高く表面積の大きな活性炭が通電時にガスを多く発生することを見出し、活性炭に含まれる結晶の(002)面のピーク面積と活性炭の比表面積の積がガス発生量と正の相関を有することを見出した。

[0040] 表面官能基の量および表面カルボキシル基の量が上記範囲にある電気二重層キャパシタ電極用活性炭を電極材料として用いることにより、通電によるガス発生が優れて抑制され、その結果耐久性が向上した電気二重層キャパシタを得ることができる。この活性炭を用いることにより、石油コークスなどの易黒鉛化性炭素を原料とした場合であってもガス発生が抑制される。

[0041] 一般に、炭素材料の表面に存在する官能基は、主として有機化学的な手法によって、その構造が研究されており、下に示す化学式(a)～(d)に示したような構造であるとされている。(例えば、炭素材料学会編「改訂 炭素材料入門」P. 187を参照。)

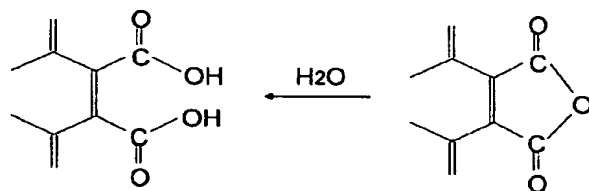
発明者等の検討によれば、表面官能基量として、これら表面官能基のうち、酸性を示すもの(カルボニルまたはキノン基を除く。)について定量を行えば足りる。

[0042] 表面官能基の定量方法としては、酸性を示す表面官能基を各種アルカリで中和することにより、その量を定量することができる。Boehm, H. P. が提案しているように、[Boehm, H. P. :Adv. In Catalysis. , 16, 198(1996)], NaHCO_3 を用いると最も酸性の強いカルボキシル基が、 Na_2CO_3 を用いるとカルボキシル基と弱酸のラクトン型カルボキシル基が、 NaOH を用いるとカルボキシル基とラクトン型カルボキシル基とフェノール性水酸基が、それぞれ定量できる。これらより、カルボキシル基、ラクトン型カルボキシル基、フェノール性水酸基の量を個別に算出することができる。

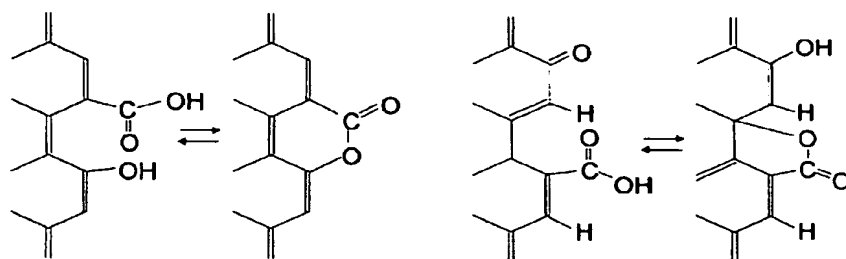
[0043] 表面カルボキシル基とは、活性炭の表面(細孔表面を含む)に存在するカルボキシル基をいい、式(a)のような形態で存在する。本発明でいうカルボキシル基には式(b)に示されるラクトン型カルボキシル基は含まない。なお式(c)はフェノール性水酸基

の形態を示す。

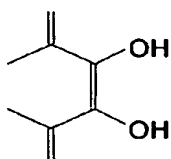
[0044] [化1]



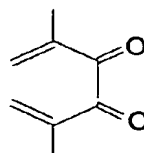
(a)カルボキシ基 (および無水カルボン酸基)



(b)ラクトン型カルボキシ基 (およびラクトン基)



(c)フェノール性水酸基



(d)カルボニル基あるいはキノン基

表面官能基の量は、理想的には0mmol/gが望ましいが、炭素骨格の終端部分には必ず表面官能基が存在し、その量は、表面積の大きい活性炭では、0.2mmol/gを超える場合が多く、製造容易性の観点からこの範囲が好ましい。表面官能基量が2mmol/g未満であると、特定の表面カルボキシ基量とともに、通電時のガス発生を優れて抑制することができる。

[0045] 表面カルボキシ基の量が0.1mmol/g未満(0mmol/gを含む。表面にカルボキシ基が存在しなくてもよい。)、好ましくは0.05mmol/g未満であると、特定の表面官能基量とともに、通電時のガス発生を優れて抑制することができる。

[0046] また、このような活性炭において、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素

を含み、活性炭の単位質量あたりに換算した、X線回折法により求められる該結晶子の(002)面のピーク面積を A [強度/g]で表し、窒素ガス吸着法により求められる比表面積を S [m^2/g]で表したとき、式(I)および(II)が成り立つ活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシタは、通電によるガス発生がより一層僅かである。

[0047] [数2]

$$A \times S < 4.0 \times 10^{10} \text{ [(強度/g) } \cdot \text{ (m}^2/\text{g)}] \quad \cdots \text{ (I)}$$

$$1300 \text{ [m}^2/\text{g}] < S < 2400 \text{ [m}^2/\text{g}] \quad \cdots \text{ (I1)}$$

黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素とは、炭素六員環の縮合層が、黒鉛のような規則的積層と異なり、黒鉛に類似してはいるが不規則な積層をしているものを言う。(例えば、[J. Biscoe and B. E. Warren, J. Appl. Phys., 13, 364 (1942)]を参照。)

X線回折法により求められる該結晶子の(002)面のピーク面積 A [強度/g]とは、下記条件の測定で得られたピーク面積の強度を、測定用サンプルホルダーに充填した活性炭の質量で割って、活性炭の単位質量あたりのピーク面積強度に換算した値である。

〈X線回折測定条件〉

- ・X線源: CuK α 、50KV、300mA
- ・測定範囲: $2\theta = 10$ から 90°
- ・走査速度: $1^\circ/\text{min}$
- ・スリット: DS = $1/2^\circ$ 、SS = $1/2^\circ$ 、RS = 0.15mm
- ・サンプルホルダー: 直径46mm厚さ3mmの円柱形ガラス板の中央に、直径26mm深さ0.5mmのくぼみを掘ったもの(くぼみに、活性炭サンプルを充填する)。

[0048] 窒素ガス吸着法により求められる比表面積 S [m^2/g]とは、窒素ガスを吸着剤に用いたBET法により求めた表面積を、活性炭の単位質量あたりに換算した値である。

[0049] $A \times S$ (結晶寄与度とよぶ。)が 4.0×10^{10} [(強度/g) \cdot (m^2/g)]未満、より好ましくは 2.5×10^{10} [(強度/g) \cdot (m^2/g)]未満であると、特定の比表面積とともに、通電

時のガス発生を優れて抑制できる。

[0050] 比表面積 S が好ましくは $2400[\text{m}^2/\text{g}]$ より小さいと、より好ましくは $2000[\text{m}^2/\text{g}]$ より小さいと、特定の結晶寄与度とともに、通電時のガス発生を優れて抑制できる。

[0051] 比表面積 S を好ましくは $1300[\text{m}^2/\text{g}]$ より大きく、より好ましくは $1500[\text{m}^2/\text{g}]$ より大きくすることにより、この活性炭を用いて得られる電気二重層キャパシタの静電容量を高くすることができる。

[0052] 通電中のガス発生は、活性炭の表面に存在する官能基に起因すると考えられ、官能基の中でも特にカルボキシル基の影響が強いと考えられる。よって、まず表面カルボキシル基の量を抑制することが必要である。一方、当該活性炭は、非晶質炭素中に黒鉛類似構造を有する結晶子が分散した構造を有すると考えられ、結晶子の端部は、尖った構造と推定することができる。尖った構造は、電界が集中して放電が起きやすい部分であり、電気化学反応が起こりやすい部分であると言える。従って、露出している結晶子端部が多いほど電気化学反応によるガス発生が多くなる。つまり活性炭の結晶性が高く比表面積が大きいとガス発生が多くなる。よって、結晶性(前述のピーク面積 A で表現される)と比表面積 S との積 $A \cdot S$ を特定の範囲とすることは、ガス発生を引き起こす露出結晶子端部の量を制御することに繋がる。

[0053] [電気二重層キャパシタ電極用活性炭]

活性炭原料用炭素材料としては、アルカリ金属水酸化物を用いた賦活により活性炭とすることのできる公知の材料を用いることができる。電気二重層キャパシタとしたときの静電容量の観点から、易黒鉛化性炭素や、フェノール樹脂等の合成高分子系の炭化物が好ましい。なお、一般に炭素材料は、 3000°C 程度の高温に加熱した場合に黒鉛構造となる易黒鉛化性炭素と完全に黒鉛構造にならない難黒鉛化性炭素に大別される(真田雄三著、「炭素化学の基礎」、19頁)。

[0054] また、内部抵抗の低い電気二重層キャパシタを得る観点からも、易黒鉛化性炭素由来の活性炭を電極に用いることが好ましい。

[0055] 易黒鉛化性炭素は、例えば、塩化ビニル系樹脂、ポリアクリロニトリルなどの脂肪族系高分子化合物のほか、タール、メソフェーズピッチ、ポリイミドなどの芳香族系高分子化合物を、約 800°C 以下で焼成処理することによって得ることができる。また、石油

系ピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ材料を焼成処理して得られる石油コークスや石炭コークスも易黒鉛化性炭素として用いることができる。なかでも、コストの観点および電気二重層キャパシタにしたときの内部抵抗の観点から石油コークスが好ましい。

[0056] 〔賦活工程〕

賦活工程における賦活反応に使用するアルカリ金属水酸化物としては、例えば、KOH、NaOH、RbOH、CsOHが挙げられる。中でも、賦活効果の観点および電気二重層キャパシタにしたときの電気容量の観点から、KOHが好ましい。

[0057] アルカリ金属水酸化物の使用量は、活性炭製造のためのアルカリ賦活において公知の範囲から適宜選ぶことができるが、賦活の進行度の観点から活性炭原料用炭素材料に対して質量基準で1倍以上とすることが好ましく、経済性の観点から3倍未満とすることが好ましい。

[0058] 本発明において、不活性ガスとしては、希ガスや窒素ガスを用いることができる。

[0059] 賦活工程では、活性炭原料用炭素材料にアルカリ金属水酸化物を混合し、600℃を超え1000℃未満に加熱することが好ましい。この加熱温度は、600℃を超え800℃未満がより好ましい。800℃未満とすることで、アルカリ金属水酸化物の蒸発を抑え、アルカリ金属水酸化物による汚染を効果的に防ぐことができる。また600℃を超える温度とすることで、電気二重層キャパシタ用の活性炭として望ましい表面積を得ることができる。

[0060] 〔失活除去工程〕

アルカリ賦活反応によって生成するアルカリ金属の失活は、活性炭の製造方法において公知の方法により行うことができる。例えば、アルカリ金属を二酸化炭素と反応させたり、活性炭を水洗あるいは酸洗したりすることにより、アルカリ金属を失活させることができる。

[0061] 上記失活のためにアルカリ金属を二酸化炭素と反応させる温度は、反応性の観点から、200℃を超えることが好ましく、300℃を超えることがより好ましく、400℃を超えることがさらに好ましい。また、活性炭自体が二酸化炭素によって酸化されることを抑える観点から、この温度は700℃以下が好ましい。

[0062] 失活のための水洗は、アルカリ賦活の後、またアルカリ賦活の後に行われる上記二

酸化炭素との反応の後に行われる公知の水洗方法によって適宜行うことができる。失活のための酸洗は、アルカリ賦活を伴う活性炭の製造方法において公知の酸洗方法により、適宜行うことができる。水洗を複数回繰り返すこともできる。水洗の前に酸洗を行ってもよく、水洗の後に酸洗し、その後に水洗を行ってもよい。このように、適宜水洗と酸洗を組合せることもできる。

[0063] 酸洗のために使用する酸としては、例えば塩酸や酢酸を用いることができる。これらを適宜希釈するなどし、活性炭を洗浄することができる。

[0064] 失活したアルカリ金属の除去は、活性炭の製造方法において公知の方法により行うことができる。このアルカリ金属の除去は、活性炭中に不純物として残留するアルカリ金属を減らすために行う。例えば、アルカリ金属の除去は、上記失活のための水洗（酸洗を伴っても良い）と同様にして行うことができる。上記水洗を行えば、アルカリ金属の失活と除去を兼ねることができる。

[0065] [熱処理工程]

失活除去工程の後、活性炭を不活性ガス雰囲気下に400℃を超え、賦活工程の温度以下に加熱する熱処理工程を行う。

[0066] 熱処理工程を行うことにより、表面官能基量、特に表面カルボキシル基量を低減することができる。400℃を超える温度とすることで表面官能基、特にカルボキシル基を除去する効果が高くなる。

[0067] また、熱処理工程において活性炭を400℃を超える温度とすることで、単なる物理吸着ではなく化学結合によって残留するアルカリ金属を除去しやすい形にすることができる。従って、後述する水洗工程によって、アルカリ金属を容易に除去可能となる。この観点から熱処理温度は450℃を超える温度とすることが好ましく、500℃を超える温度とすることがより好ましい。

[0068] また、熱処理温度を賦活工程の温度以下とすることで、賦活反応で生成した細孔を維持できる。この観点から、熱処理温度を賦活温度以下とすることが好ましく、賦活温度より20℃以上低い温度とすることがより好ましく、賦活温度より50℃以上低い温度とすることがさらに好ましい。

[0069] 熱処理温度は、中でも、上記観点から500℃以上が好ましく、また細孔を維持する

観点からは750℃未満が好ましく、700℃以下がより好ましい。

[0070] なお、熱処理温度は一定に保つ必要は必ずしもなく、上記の範囲内で変化させることもできる。

[0071] 熱処理は、活性炭の酸化燃焼による重量減少を防ぐために、窒素ガス雰囲気中などの不活性ガス雰囲気下で行う。

[0072] 熱処理時間は適宜決めることができるが、例えば1分〜3時間程度とすることができる。

[0073] [水洗工程]

熱処理工程の後、活性炭を水洗する水洗工程を行うことができる。水洗工程を行うことは、活性炭中のアルカリ金属をより低いレベルまで除去することができるため、好ましい。このようにして得られた活性炭を電極材料として使用した電気二重層キャパシタにおいては、アルカリ金属と電解液との反応が抑制され、耐久性が向上する。

[0074] アルカリ賦活した活性炭を水洗することは公知である。しかし、本発明者らの検討によれば、アルカリ賦活した活性炭を水洗あるいは酸洗しただけでは、それらの繰り返しによりある程度の濃度まではアルカリ金属を除去できても、それ以上の除去が困難なことがわかった。特に、易黒鉛化炭素、例えば石油コークスを活性炭の原料炭素材料として用いた場合、従来の技術では水洗や酸洗を何度繰り返しても500質量ppm程度までしか残留アルカリ金属を低減できなかった。

[0075] これに対し、アルカリ賦活工程、失活除去工程、熱処理工程および水洗工程をこの順に行うことにより、アルカリ賦活活性炭中のアルカリ金属を低レベルまで除去することが容易にでき、石油コークスなどの易黒鉛化炭素を活性炭の原料炭素材料として用いた場合であっても、アルカリ賦活活性炭中の残留アルカリ金属を100質量ppm未満という極めて低いレベルまで除去することができる。また、この方法によれば、アルカリ賦活においては残留アルカリ金属の影響を考慮せずに賦活に適する条件を採用できるようになるため、アルカリ賦活における条件選択の幅が広がり、これまで以上に効果的な賦活を行うことにも資すると考えられる。このような活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシタは、静電容量が高く、耐久性に優れ、加えて内部抵抗においても優れる。

- [0076] 水洗工程において、水洗自体は、アルカリ賦活の後、また、アルカリ賦活の後に行われる上記二酸化炭素中での加熱の後に行われる公知の水洗方法によって適宜行うことができる。また、熱処理工程の後、水洗の前に酸洗を行っても良い。酸洗自体は、アルカリ賦活を伴う活性炭の製造方法として公知の技術により、適宜行うことができる。水洗を複数回繰り返すこともできる。水洗の後に酸洗し、その後に水洗を行うなど、適宜水洗と酸洗を組合せることもできる。
- [0077] この酸洗のために使用する酸としては、例えば塩酸や酢酸を用いることができる。これらを適宜希釈するなどし、活性炭を洗浄すればよい。
- [0078] ここで、アルカリ金属の定量は以下のように行なうことができる。適当量の試料を石英ビーカーに採取し、500℃に保った電気炉中で灰化する。試料が完全に灰化された後、塩酸を2〜3mL加え、時計皿で蓋をして加熱を続け、溶解させる。溶解物をメスフラスコにとって希釈した後、原子吸光法で定量する。
- [0079] 電気二重層キャパシタ用電極は、上記活性炭を用い、公知の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法によって製造することができる。例えば、上記活性炭に結合材、導電材を加えて構成することができる。
- [0080] 結合材としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルローズ、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等を使用することができるが、中でもポリテトラフルオロエチレンは混練時に繊維状となって活性炭と導電材を強固に結合するとともに、活性炭の細孔を閉塞することが無いことから好ましい。
- [0081] 導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックや、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素繊維、アルミニウム、ニッケル等の金属繊維を用いることができるが、中でも、少量で効果的に導電性が向上するアセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。
- [0082] 電気二重層キャパシタ用電極は上記活性炭、導電材、結合材を公知の方法により成型することによって製造することができる。例えば、活性炭と導電材であるカーボンブラックの混合物に結合材であるポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成型やロール成型することによって電気二重層キャパシタ用電極を製造することができる。また、上記混合物をスラリー状にしてからコーティングすることで薄い塗布

膜とすることもできる。電気二重層キャパシタ用電極は、シート状の成型体であってもよいし、板状の成型体であってもよい。

[0083] なお、電気二重層キャパシタ用電極中の活性炭の含有量、導電材の含有量および結合材の含有量は、適宜決めることができる。

[0084] 一对の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、一对の電極の少なくとも一方が上記本発明の活性炭を含む構成によって、静電容量に加えて内部抵抗や耐久性に優れる電気二重層キャパシタを得ることができるが、これらの性能をより優れたものにする観点から、一对の電極の両方が上記本発明の活性炭を含むことが好ましい。

[0085] また、本発明において用いる電解液としては、適宜公知の電気二重層キャパシタに用いられている電解液を使用することができる。ただし、水系のものは電気化学的に分解電圧が低いことから、キャパシタの耐用電圧が低く制限されるので、有機溶媒系（非水系）電解液が好ましい。

[0086] 電解液の種類は特に限定されないが、一般的には溶質の溶解度、解離度、液の粘性などを考慮して選択され、高導電率でかつ高電位窓（分解開始電圧が高い）の電解液であることが望ましい。

[0087] 電解液としては、例えば、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩を、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル等の有機溶媒に溶解したものを使用することができる。電解液中の4級アンモニウム塩の含有量は、適宜決めることができる。

[0088] 本発明の電気二重層キャパシタの構造については、公知の電気二重層キャパシタの構造を適宜採用することができる。例えば、電解液を含浸させた電極一对と、この2枚の電極間にセパレータとを有する構造とすることができる。なお、セパレータとしては、公知の電気二重層キャパシタに用いられているものを使用することができる。

実施例

[0089] 〔実施例1-1〕
（活性炭の製造）

揮発分6.5質量%の石油コークスに2倍量(質量基準)のKOHを混合し、窒素ガス雰囲気中、750℃で1時間加熱処理をして賦活物を得た。この賦活物に対して100倍量(質量基準)の水を加え、1時間攪拌して濾過する水洗操作を2回繰返し、続いて、0.1N(規定)の塩酸を賦活物に対して100倍量(質量基準)加え、1時間攪拌して濾過し、さらに上記と同様の水洗操作を行い、賦活物表面に残存しているカリウムを失活および除去した。

[0090] 次いで、この水洗した賦活物を窒素ガス雰囲気中、室温から5℃/分の昇温速度で700℃まで上げ、700℃到達時点で冷却を始めて、電気二重層キャパシタ電極用活性炭を得た。

[0091] (電極の作製)

得られた活性炭0.8g、ケッチェンブラック(ライオン(株)製、商品名:カーボンECP 600JD)0.1gおよびポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業(株)製、商品名:D AIKIN-PTFE F-104)0.1gを乳鉢にて混合・混練して一体化させた。そして、得られた混合物を0.1mm厚のトリアセテートフィルム2枚の間に挟み、幅160mm、上下ロール間隔0.7mm、加圧力235kgf/cm²(23.0MPa)としたニップロールの間に20回通して圧延した。この圧延したシートから直径16mm、厚さ0.5mmの円形状ディスクを2枚打ち抜き、真空乾燥機にて120℃で2時間乾燥して電極とした。

[0092] (電気二重層キャパシタの作製)

得られた2枚の電極に、電解液(1mol/Lのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート)を含浸させた。そして、この2枚の電極間に厚さ50μmのセルロース製セパレータ(ニッポン高度紙工業(株)製、商品名:TF40-50)を挟み、直径20mmのSUS316製コインセル(宝泉(株)製、商品名:CR2032)の中に封入した。この際、電極とセルとの間に、集電体として、厚さ20μmのアルミ箔の表面に集電体用カーボン塗料(日本黒鉛工業(株)製、商品名:パニーハイト T-602D)を塗布したものを、塗料側を電極に面するようにして挟んだ。このようにして電気二重層キャパシタを作製した。

[0093] 図1を用いてこの電気二重層キャパシタの構造について説明する。セパレータ1としては上記セルロース製セパレータが2枚重ねて用いられ、電極2aおよび2bがセパレ

ータを挟む位置に配される。さらに、これらを挟む位置に、カーボン塗料が塗布されたアルミ箔3aおよび3bが配される。アルミ箔3aに接する位置にスペーサー4を配し、さらにスペーサーに接する位置にワッシャー5が配される。これらが負極容器6および正極容器7内に収められる。負極容器および正極容器の間を封止し、また電氣的に絶縁するために、これらの間にガスケット8が配される。スペーサー、ワッシャー、負極容器および正極容器はいずれもステンレス(SUS316L)製とした。

[0094] (交流インピーダンスの測定)

20℃において、周波数応答アナライザー(ソーラトロン社製、商品名:周波数応答アナライザ1260型、および同社製、商品名:ポテンショガルバナスタット1287型を組み合わせて測定。)を使用して、0Vを中心に振幅10mVとし、周波数0.1Hz〜1MHzの範囲にて掃引してインピーダンスを測定した。そして、この結果を複素平面にプロットした。その結果を図2に示す。また、この電気二重層キャパシタの活性炭単位体積あたりの静電容量は $34\text{F}/\text{cm}^3$ であった。

[0095] [実施例1-2]

実施例1-1において、活性炭を熱処理した後、0.1N(規定)の酢酸を賦活物に対して100倍量(質量基準)加え、1時間攪拌して濾過し、さらに実施例1-1と同様の水洗操作を行った以外は、実施例1-1と同様にして電気二重層キャパシタ電極用活性炭を得た。

[0096] そして、得られた活性炭を用い、実施例1-1と同様にして電気二重層キャパシタを作製し、交流インピーダンスの測定を行った。その結果を図2に示す。また、この電気二重層キャパシタの活性炭単位体積あたりの静電容量は $33.5\text{F}/\text{cm}^3$ であった。

[0097] [比較例1-1]

フェノール樹脂由来の市販の活性炭(関西熱化学社製、商品名:MSP20)を用い、実施例1-1と同様にして電気二重層キャパシタを作製し、交流インピーダンスの測定を行った。その結果を図2に示す。また、この電気二重層キャパシタの活性炭単位体積あたりの静電容量は $27\text{F}/\text{cm}^3$ であった。

[0098] [比較例1-2]

実施例1-1において、石油コークスに2.5倍量(質量基準)のKOHと1倍量(質量

基準)のNaOHとを混合し、窒素ガス雰囲気中、800℃で1時間加熱処理をして賦活物を得たこと、および、水洗した後に、賦活物を700℃で熱処理しなかったこと以外は、実施例1-1と同様にして電気二重層キャパシタ電極用活性炭を得た。

[0099] そして、得られた活性炭を用い、実施例1-1と同様にして電気二重層キャパシタを作製し、交流インピーダンスの測定を行った。その結果を図2に示す。

[0100] 上記実施例の電気二重層キャパシタは、インピーダンスを複素平面プロットしたときに、実数成分(Z_{Re})の値が大きくなるに従って負である虚数成分の絶対値($-Z_{Im}$)の値が単調に大きくなり、極大点および極小点を有さず、上記比較例の電気二重層キャパシタよりも内部抵抗が低かった。また、この電気二重層キャパシタの活性炭単位体積あたりの静電容量は30F/cm³であった。

[0101] [実施例2-1]

(活性炭の製造)

活性炭の原料として石油コークス粒子(粒径0.2mm以下)を用いた。この石油コークス粒子1質量部と、水酸化カリウム(KOH)ペレットを2.5質量部とを混合し、ニッケル製反応容器に入れ、窒素気流下750℃で1時間加熱し、賦活を行った。

[0102] 賦活工程の後、反応容器内部の反応混合物を300℃まで冷却し、窒素に替えて二酸化炭素を流し、金属カリウムを失活させた。次いで、反応混合物を水に入れることによって金属カリウムをさらに失活させた。この後、反応混合物を塩酸で洗浄し、洗液が中性になるまで水洗を繰り返した。

[0103] この反応混合物を減圧下120℃に加熱して乾燥させた。

[0104] 得られた活性炭を、窒素気流下に700℃まで加熱して熱処理した。

[0105] (表面官能基量の測定)

熱処理後の活性炭(1g)に、0.1N(規定)-NaHCO₃水溶液(50mL)を加えて48時間振盪した。これをろ過し、ろ液を10mL採取し、水50mLに入れ、0.1N(規定)-HCl水溶液で逆滴定した。滴定量から、表面カルボキシル基量を求めた。同様にし、振盪液に0.1N(規定)-Na₂CO₃水溶液(50mL)を用いることで、表面カルボキシル基+表面ラクトン型カルボキシル基の量を求めた。さらに、同様にして、振盪液に0.1N(規定)-NaOH水溶液(50mL)を用いることで、表面カルボキシル基+表

面ラクトン型カルボキシル基+フェノール性水酸基の量を求めた。

[0106] (比表面積および(002)面ピーク面積の測定)

熱処理後の活性炭について、BET法により表面積を測定し、活性炭単位質量あたりに換算し、比表面積 $S[m^2/g]$ を求めた。

[0107] また、熱処理後の活性炭について、X線回折法にて(002)面のピーク面積を求め、活性炭単位質量あたりに換算して前記A[強度/g]を求めた。

[0108] AにSを乗じて、 $A \times S$ (結晶寄与度と呼ぶ)を求めた。

[0109] BET法の測定装置としてはマイクロメリティクス(Micromeritics)社製、商品名:A SAP2405を用い、X線回折法の測定装置としては(株)リガク製、商品名:RINT14 00V)を用いた。

[0110] (電極の作製)

活性炭0.8g、ケッチェンブラック(前述のもの)0.1g、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE、前述のもの)0.1gを乳鉢にて混合・混練して一体化させた。左記の混合物を0.1mm厚のトリアセテートフィルム2枚の間に挟み、幅160mm、上下ロール間隔0.7mm、加圧力 235kgf/cm^2 (23.0MPa)としたニップロールの間に20回通して圧延した。圧延したシートから直径16mmの円形を2枚打ち抜き、炭素電極とした。炭素電極は真空乾燥機にて 120°C 、2時間乾燥した。

[0111] (電気二重層キャパシタの作製)

電解液($1\text{M Et}_3\text{MeNBF}_4/\text{PC}$:プロピレンカーボネイト中に $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ を 1mol/L 溶解させたもの。Etはエチル基、Meはメチル基を示す。)を含浸させた2枚の炭素電極間に厚さ $50\mu\text{m}$ セルローズ製セパレータ(前述のもの)を挟み、直径20mmのSUS316製コインセル(前述のもの)の中に封入した。この際、厚さ $20\mu\text{m}$ アルミ箔表面に集電体用カーボン塗料(前述のもの)を塗布したものを集電体として、炭素電極とセルとの間に、塗料側を炭素電極に面するように挟んだ。

[0112] 上記のようにして作製した電気二重層キャパシタセルに、2.7Vの電圧を印加しながら 60°C の恒温槽にて200時間放置した。

[0113] 歪みゲージ((株)共和電業製、商品名:KFG-3-120-D16-11L1M2S)を用いて電気二重層キャパシタの膨れ具合を測定し、下式により電気二重層キャパシタの

歪量を求めた。

[0114] [数3]

電気二重層キャパシタの歪量

=歪みゲージ歪量〔 $\mu\epsilon$ 〕／電極活性炭質量〔g〕

以上の結果を表1にまとめる。

[0115] [実施例2-2]

賦活工程で、石油コークス粒子1質量部と、水酸化カリウム(KOH)ペレットを1.5質量部と水酸化ナトリウム(NaOH)ペレットを1質量部とを混合し、賦活温度を700℃にした以外は実施例2-1と同様にして、活性炭および電気二重層キャパシタを作成し、評価した。結果を表1に示す。

[0116] [実施例2-3]

賦活温度を700℃にした以外は実施例2-1と同様にして、活性炭および電気二重層キャパシタを作成し、評価した。結果を表1に示す。

[0117] [実施例2-4]

熱処理温度を600℃にした以外は実施例2-1と同様にして、活性炭および電気二重層キャパシタを作成し、評価した。結果を表1に示す。

[0118] [実施例2-5]

賦活反応で、石油コークス粒子1質量部と、水酸化カリウム(KOH)ペレットを1.5質量部と水酸化ナトリウム(NaOH)ペレットを1質量部とを混合し、賦活温度を650℃にし、熱処理温度を600℃にした以外は実施例2-1と同様にして、活性炭および電気二重層キャパシタを作成し、評価した。結果を表1に示す。

[0119] [表1]

実施例 No.	表面官能基量(mmol/g)				A × S 10 ¹⁰ 強度 m ² /g ²			活性炭歪量 μ ε/mg	活性炭容量 F/cm ³ -carbon
	カルボ キシル基	ラクトン型 カルボキシル基	フェノール性 水酸基	合計	A 10 ⁸ 強度/g	S m ² /g	A × S 10 ¹⁰ 強度 m ² /g ²		
2-1	0.007	0.220	0.360	0.587	8.73	1890	1.65	2.82	34.9
2-2	0.074	0.167	0.749	0.990	8.64	1953	1.69	2.83	30.9
2-3	0.003	0.232	0.476	0.711	12.0	1930	2.32	3.38	30.3
2-4	0.070	0.247	0.535	0.852	11.4	1925	2.19	2.99	32.2
2-5	0	0.100	0.224	0.324	19.7	1383	2.72	3.99	31.6

〔実施例3-1〕

(活性炭の製造)

揮発分6.5質量%の石油コークスに2倍量(質量基準)のKOHを混合し、窒素ガス雰囲気中、750℃で1時間加熱処理をして賦活物を得た。この賦活物に対して100

倍量(質量基準)の水を加え、1時間攪拌し濾過する水洗操作を2回繰返し、賦活物表面に残存しているカリウムを失活および除去した。次いでこの水洗した賦活物を窒素ガス雰囲気中、700℃に加熱し冷却した。この後再び上と同様の水洗操作を行ない電気二重層キャパシタ電極用活性炭を得た。

[0120] 得られた活性炭中の残存カリウムを測定したところ、70質量ppmと極めて低いものであった。

[0121] (電極の製造)

平均粒径10 μ mに粉碎した上記活性炭を用い、実施例1-1と同様にして電極を二枚作成した。

[0122] (キャパシタの組立て)

上記電極を用い、実施例1-1と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

[0123] (静電容量の測定)

上記コイン型セルに1F当り10mAの定電流で2.7Vまで充電した後、12時間保持した後、10mAの定電流放電を行い、電気二重層キャパシタの静電容量を測定した。静電容量は放電時のエネルギーから $W = CV^2 / 2$ の式から算出し、これを電極中の活性炭質量で除し、さらに電極のかさ密度を乗じることで、活性炭単位体積当りの静電容量をもとめたところ、36.6 F/cm³であった。ここで、C=静電容量、W=放電時のエネルギー、V=充電電圧である。

[0124] (耐久性の測定)

次に、上記キャパシタに2.7Vの電圧を印加した状態で60℃の恒温槽内で200時間保持し耐久性テストを実施した。200時間経過後、恒温槽から取り出し、上記の方法で再び静電容量を測定した。この耐久性テスト前後の静電容量の低下率を測定した結果を表2に示す。

[0125] [実施例3-2]

実施例3-1と同じ賦活物を実施例3-1の水洗操作と同様に洗浄した後、0.1N(規定)の塩酸を100倍量(質量基準)加え、1時間攪拌して洗浄し、さらに上と同様の水洗を行なった。この洗浄物を窒素ガス雰囲気中、700℃に加熱し冷却後再び水洗を行なった。このように処理された活性炭中の残存カリウムを測定したところ、45質量

ppmと極めて低いものであった。この低カリウムの活性炭を用い実施例3-1と同様に電気二重層キャパシタを作成して耐久性テストを行なったときの静電容量の低下率を表2に示す。

[0126] 〔比較例3-1〕

実施例3-1と同じ賦活物に対して実施例3-1の水洗操作と同様の水洗操作を3回繰返し、賦活物表面に残存しているカリウムを除去した。このように処理された活性炭中の残存カリウムを測定したところ、1500質量ppmであった。この活性炭を用い、実施例3-1と同様に電気二重層キャパシタを作成して耐久性テストを行なったときの静電容量の低下率を表2に示す。

[0127] 〔比較例3-2〕

実施例3-1と同じ賦活物を実施例3-1の水洗操作と同様に洗浄した後、実施例3-2と同様に0.1N(規定)の塩酸で洗浄し、さらに上と同様の水洗操作を2回行なった。このように処理された活性炭中の残存カリウムを測定したところ、350質量ppmであった。この活性炭を用い、実施例3-1と同様に電気二重層キャパシタを作成して耐久性テストを行なったときの静電容量の低下率を表2に示す。

[0128] 〔比較例3-3〕

比較例3-2と同様にして得た活性炭(水洗、酸洗および2回の水洗を経たもの)を、窒素ガス雰囲気中、700℃に熱処理を行なった。このように処理された活性炭中の残存カリウムを測定したところ、340質量ppmであり、比較例3-2とほぼ同じであった。この活性炭を用い、実施例3-1と同様に電気二重層キャパシタを作成して耐久性テストを行なったときの静電容量の低下率を表2に示す。

[0129] 〔実施例3-3〕

実施例3-1と同じ条件で賦活をおこなったが、賦活終了後、炉から活性炭を取出す前に炉内温度が450℃になった時に、炉内に炭酸ガスを導入し、賦活物上のアルカリ金属と反応させ、アルカリ金属炭酸塩とした。この賦活物に対して100倍量(質量基準)の水を加え、1時間攪拌し濾過する水洗操作を2回繰返し、賦活物表面に残存しているアルカリ金属炭酸塩を除去した。次いでこの水洗した賦活物を窒素ガス雰囲気中、700℃に加熱し冷却した。この後再び上と同様の水洗操作を行ない電気二重

層キャパシタ電極用活性炭を得た。このように処理された活性炭中の残存カリウムを測定したところ、95質量ppmと極めて低いものであった。この低カリウムの活性炭を用い実施例3-1と同様に電気二重層キャパシタを作成して耐久性テストを行なったときの静電容量の低下率を表2に示す。

[0130] [表2]

	静電容量低下率
実施例 3-1	8. 0%
実施例 3-2	6. 5%
実施例 3-3	8. 2%
比較例 3-1	21. 8%
比較例 3-2	17. 3%
比較例 3-3	17. 0%

請求の範囲

- [1] 活性炭原料用炭素材料にアルカリ金属水酸化物を混合し、不活性ガス雰囲気下に加熱することにより活性炭を得る賦活工程；
該活性炭中のアルカリ金属を失活させ、除去する失活除去工程；および
該失活除去工程を経た活性炭を不活性ガス雰囲気下に400℃を超え前記賦活工程の加熱温度以下に加熱する熱処理工程
を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法。
- [2] 前記熱処理工程における加熱温度を750℃未満にする請求項1記載の方法。
- [3] 前記失活除去工程において、アルカリ金属の失活を、該アルカリ金属を200℃以上の温度で二酸化炭素ガスと反応させること、および／または、活性炭を水洗することにより行う請求項1または2記載の方法。
- [4] 前記アルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムである請求項1～3の何れか一項記載の方法。
- [5] 前記活性炭原料用炭素材料が易黒鉛化性炭素である請求項1～4の何れか一項記載の方法。
- [6] 前記易黒鉛化性炭素が石油コークスである請求項5記載の方法。
- [7] 前記賦活工程において、加熱温度を600℃を超え、800℃未満とする請求項5または6記載の方法。
- [8] さらに、前記熱処理工程を経た活性炭を水洗する水洗工程を有する請求項1～7の何れか一項記載の方法。
- [9] 請求項1～8の何れか一項記載の方法により製造された電気二重層キャパシタ電極用活性炭。
- [10] アルカリ金属の含有量が100質量ppm未満である電気二重層キャパシタ電極用活性炭。
- [11] 請求項8記載の方法により製造された、アルカリ金属の含有量が100質量ppm未満である電気二重層キャパシタ電極用活性炭。
- [12] 電気二重層キャパシタ電極用活性炭であって、
該活性炭80質量%、ケッチェンブラック10質量%およびポリテトラフルオロエチレ

ン10質量%からなる直径16mm、厚さ0.5mmの円形状の電極に、電解液である1 mol/Lのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネートを含浸させた電極一対と、この2枚の電極間に厚さ50 μ mのセルロース製セパレータとを有する電気二重層キャパシタを形成し、20℃で、0Vを中心に振幅10mVとし、周波数を0.1Hzから1MHzへと変化させて電気二重層キャパシタの交流インピーダンス測定して、そのインピーダンスを複素平面プロットしたときに、実数成分(Z_{Re})の値が大きくなるに従って負である虚数成分の絶対値($-Z_{Im}$)の値が単調に大きくなり、極大点および極小点を有さないことを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭。

[13] 表面官能基量が0.2mmol/gを超え2mmol/g未満であり、かつ、表面カルボキシル基量が0.1mmol/g未満であることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭。

[14] 黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含み、活性炭の単位質量あたりに換算した、X線回折法により求められる該微結晶炭素の(002)面のピーク面積をA[強度/g]で表し、窒素ガス吸着法により求められる比表面積をS[m²/g]で表したとき、次式(I)および(II)の関係が成り立つ請求項13記載の電気二重層キャパシタ電極用活性炭。

[数1]

$$A \times S < 4.0 \times 10^{10} \text{ [(強度/g) } \cdot \text{ (m}^2\text{/g)] } \quad \cdots \text{ (I)}$$

$$1300 \text{ [m}^2\text{/g]} < S < 2400 \text{ [m}^2\text{/g]} \quad \cdots \text{ (II)}$$

[15] 一対の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、該一対の電極の少なくとも一方が請求項9～14のいずれか一項記載の活性炭を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

[16] 一対の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、20℃で、0Vを中心に振幅10mVとし、周波数を0.1Hzから1MHzへと変化させて該電気二重層キャパシタの交流インピーダンス測定して、そのインピーダンスを複素

平面プロットしたときに、実数成分 (Z_{Re}) の値が大きくなるに従って負である虚数成分の絶対値 ($-Z_{\text{Im}}$) の値が単調に大きくなり、極大点および極小点を有さないことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

JP 2004/015366

補正書の請求の範囲 [2005年3月10日(10.03.05) 国際事務局受理: 出願
当初の請求の範囲2は補正された; 他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

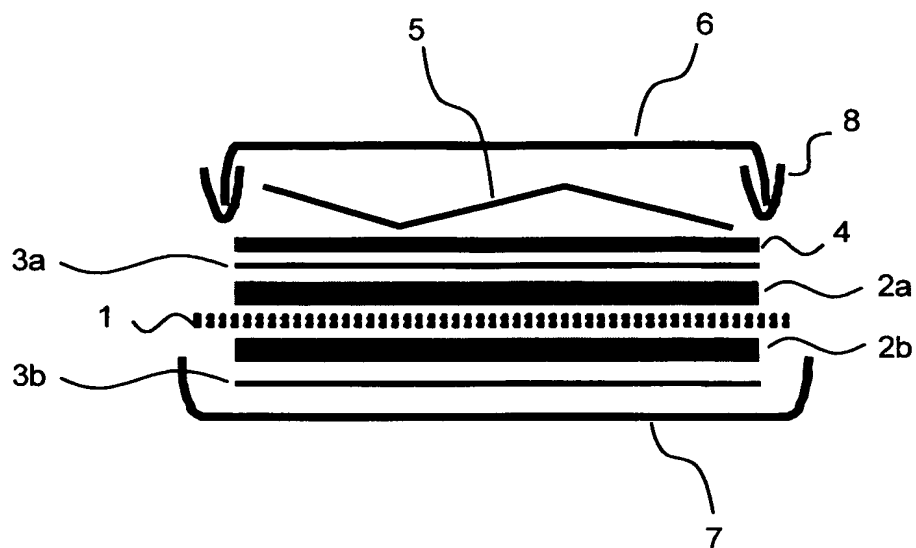
請求の範囲

- [1] 活性炭原料用炭素材料にアルカリ金属水酸化物を混合し、不活性ガス雰囲気下に加熱することにより活性炭を得る賦活工程;
該活性炭中のアルカリ金属を失活させ、除去する失活除去工程;および
該失活除去工程を経た活性炭を不活性ガス雰囲気下に400℃を超え前記賦活工程の加熱温度以下に加熱する熱処理工程
を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法。
- [2] (補正後) 活性炭原料用炭素材料にアルカリ金属水酸化物を混合し、不活性ガス雰囲気下に加熱することにより活性炭を得る賦活工程;
該活性炭中のアルカリ金属を失活させ、除去する失活除去工程;および
該失活除去工程を経た活性炭を不活性ガス雰囲気下に400℃を超え750℃未満に加熱する熱処理工程
を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法。
- [3] 前記失活除去工程において、アルカリ金属の失活を、該アルカリ金属を200℃以上の温度で二酸化炭素ガスと反応させること、および/または、活性炭を水洗することにより行う請求項1または2記載の方法。
- [4] 前記アルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムである請求項1～3の何れか一項記載の方法。
- [5] 前記活性炭原料用炭素材料が易黒鉛化性炭素である請求項1～4の何れか一項記載の方法。
- [6] 前記易黒鉛化性炭素が石油コークスである請求項5記載の方法。
- [7] 前記賦活工程において、加熱温度を600℃を超え、800℃未満とする請求項5または6記載の方法。
- [8] さらに、前記熱処理工程を経た活性炭を水洗する水洗工程を有する請求項1～7の何れか一項記載の方法。
- [9] 請求項1～8の何れか一項記載の方法により製造された電気二重層キャパシタ電極用活性炭。
- [10] アルカリ金属の含有量が100質量ppm未満である電気二重層キャパシタ電極用活

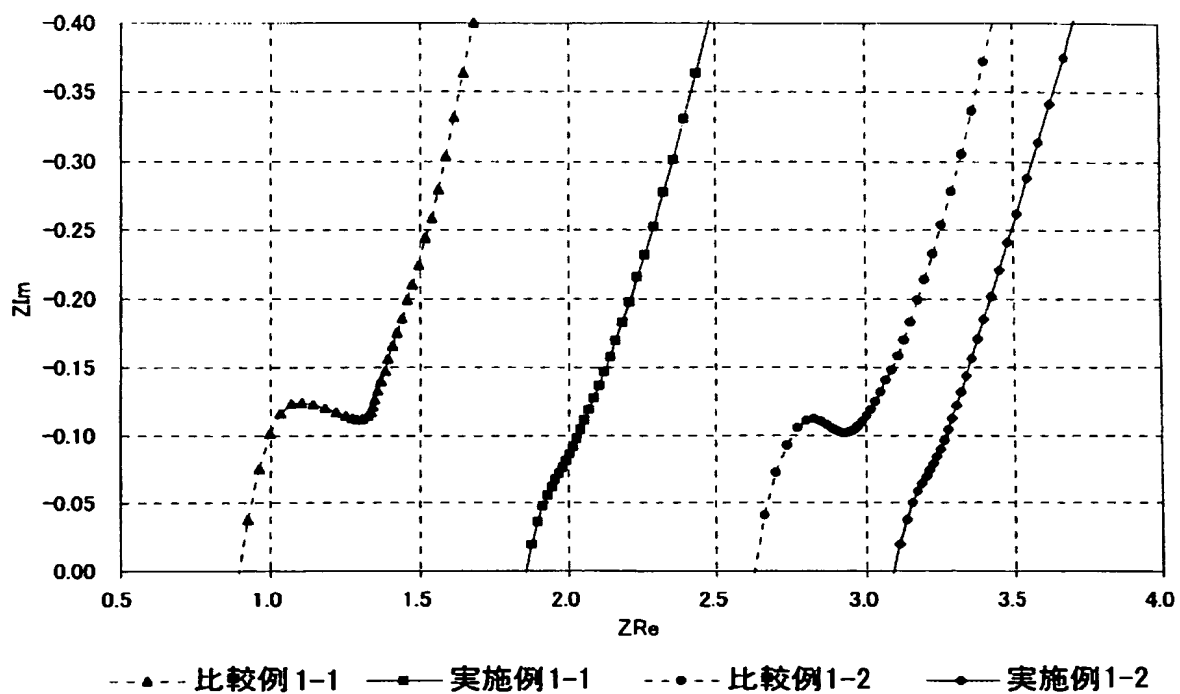
性炭。

- [11] 請求項8記載の方法により製造された、アルカリ金属の含有量が100質量ppm未満である電気二重層キャパシタ電極用活性炭。
- [12] 電気二重層キャパシタ電極用活性炭であって、
該活性炭80質量%、ケッチェンブラック10質量%およびポリテトラフルオロエチレ

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G9/058, C01B31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G9/058, C01B31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-284188 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Claims; Par Nos. [0022] to [0031], [0062] to [0066], [0070], [0075] to [0076] & US 2002/096661 A1 & EP 1142831 A1	1-7, 9-16 8
X Y	JP 05-258996 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 08 October, 1993 (08.10.93), Claims; Par No. [0012] (Family: none)	1-7, 9-16 8
Y	JP 2003-243265 A (NEC Tokin), 29 August, 2003 (29.08.03), Claims (Family: none)	13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2005 (18.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015366

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-086469 A (Honda Motor Co., Ltd.), 20 March, 2003 (20.03.03), Par Nos. [0012], [0027] & US 2003/026753 A1	1-16
A	JP 09-213590 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), Claims; Par Nos. [0006] to [0008] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058, C01B 31/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058, C01B 31/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2001-284188 A (旭硝子株式会社) 2001.10.12, 特許請求の範囲, 第[0022]-[0031], [0062]-[0066], [0070], [0075]- [0076]段落 & US 2002/096661 A1 & EP 1142831 A1	1-7, 9-16 8
X Y	J P 05-258996 A (三菱化成株式会社) 1993.10.08, 特許請求の範囲, 第[0012]段落 (ファミリーなし)	1-7, 9-16 8
Y	J P 2003-243265 A (エヌイーシートーキン) 2003.08.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 18.01.2005

国際調査報告の発送日 08.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 桑原 清

5R 9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-086469 A (本田技研工業株式会社) 2003.03.20, 第[0012], [0027]段落 & US 2003/026753 A1	1-16
A	JP 09-213590 A (武田薬品工業株式会社) 1997.08.15, 特許請求の範囲, 第[0006]-[0008]段落 (ファミリーなし)	1-16